

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-173393

(43)Date of publication of application : 21.06.2002

(51)Int.Cl.

C30B 25/08  
C30B 25/16  
C30B 29/38  
H01L 21/205

(21)Application number : 2001-207785

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 09.07.2001

(72)Inventor : SHIBATA TOMOHIKO  
ASAI KEIICHIRO  
TANAKA MITSUHIRO

(30)Priority

Priority number : 2000264934  
2000293596Priority date : 01.09.2000  
27.09.2000

Priority country : JP

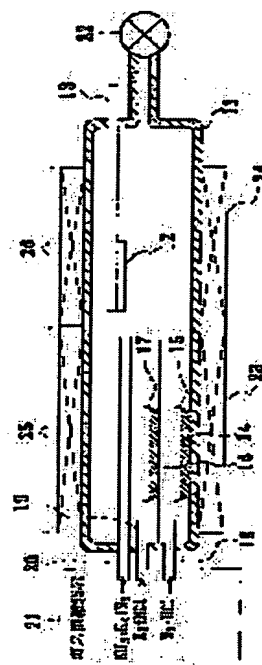
JP

## (54) DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING GROUP III-V NITRIDE FILM

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a device and a method for producing a group III-V nitride film containing at least Al, by which the effect of corrosion caused by gaseous  $\text{AlCl}_3$  on the film can be eliminated or reduced and by which the group III-V nitride film having good properties is produced by a chloride vapor phase epitaxial method (HVPE method).

**SOLUTION:** A substrate 12, a boat 15 for holding at least an aluminum metal member 14 and a boat 17 for holding a gallium metal member 16 are arranged at the inside of a reaction tube 11. The group III-V nitride film containing at least Al is epitaxially grown on the surface of a substrate 12 by the HVPE method while introducing gaseous hydrogen chloride and gaseous ammonia together with a carrier gas through the introducing pipes 18 to 20 and heating them with heating units 23 and 24. The whole body of the reaction tube 11 is formed by aluminum nitride which has resistance to the corrosion caused by gaseous aluminum chloride formed by the reaction of the aluminum metal member 14 with the gaseous hydrogen chloride.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The downstream is loaded with a substrate while loading with an aluminum metal at least the upstream seen to the flow direction of gas inside a coil. The aluminum chloride gas which introduces chlorine-based gas and ammonia gas into an inside coil with carrier gas, and is generated by the reaction of said aluminum metal and said chlorine-based gas from the exterior, In the manufacturing installation of the III-V group nitride film to which chloride vapor phase epitaxial growth of the nitride film which ammonia gas is made to react and contains aluminum at least is carried out The manufacturing installation of the III-V group nitride film characterized by forming the wall part of said coil which contacts aluminum chloride gas at least by aluminum nitride.

[Claim 2] The manufacturing installation of the III-V group nitride film according to claim 1 characterized by forming said whole coil by aluminum nitride.

[Claim 3] The manufacturing installation of the III-V group nitride film according to claim 1 characterized by constituting said coil from a body of a coil formed with the silicon oxide system ingredient, and aluminum nitride film by which coating was carried out to the wall.

[Claim 4] Said aluminum nitride film of said coil is the manufacturing installation of the III-V group nitride film according to claim 3 characterized by forming with Heat CVD.

[Claim 5] The manufacturing installation of the III-V group nitride film according to claim 1 characterized by having formed the part in contact with said aluminum chloride gas of said coil by aluminum nitride, and forming other parts with a silicon oxide system ingredient.

[Claim 6] The manufacturing installation of the III-V group nitride film according to claim 1 to 5 with which aluminum content in said III-V group nitride film is characterized by being more than 50 atom %.

[Claim 7] Said III-V group nitride film is the manufacturing installation of the III-V group nitride film according to claim 6 characterized by being the AlN film.

[Claim 8] In the equipment to which chloride vapor phase epitaxial growth of the nitride film which contains aluminum at least on a predetermined substrate is carried out Inside, said substrate and the inside coil which holds an aluminum metal member at least, A gas supply means to have dual structure with the outside coil surrounding this, to be equipped with the coil device which formed these inside coil and the outside coil with the silicon oxide system ingredient, and to introduce chlorine-based gas, ammonia gas, and carrier gas to said inside coil, The manufacturing installation of the III-V group nitride film characterized by establishing a gas leakage detection means to have the gas concentration sensor which detects leakage of a heating means to heat the interior of said inside coil, and the gas between said inside coil and said outside coil.

[Claim 9] The manufacturing installation of the III-V group nitride film according to claim 8 which prepares differential pressure between said inside coils and said outside coils, and is characterized by having arranged said gas concentration sensor so that the gas concentration within [ with a lower pressure ] a reaction may be detected.

[Claim 10] The manufacturing installation of the III-V group nitride film according to claim 9 which makes the pressure of said outside coil lower than the pressure of said inside coil, and is characterized by having arranged said gas concentration sensor so that the gas concentration of the section of an outside reaction may be detected.

[Claim 11] The gas concentration sensor of said gas leakage detection means is the manufacturing installation of the III-V group nitride film according to claim 8 to 10 characterized by detecting ammonia gas, hydrogen chloride gas, nitrogen gas, and at least one concentration of rare gas.

[Claim 12] The manufacturing installation of the III-V group nitride film according to claim 8 to 11 with which aluminum content in said III-V group nitride film is characterized by being more than 50 atom %.

[Claim 13] Said III-V group nitride film is the manufacturing installation of the III-V group nitride film according to claim 12 characterized by being the AlN film.

[Claim 14] The interior of said inside coil in the coil device of the dual structure which can detect leakage of the gas between an inside coil and an outside coil, The downstream is loaded with a substrate while loading with an aluminum metal member at least the upstream seen to the flow direction of gas. The aluminum chloride gas which introduces chlorine-based gas and ammonia gas into said inside coil with carrier gas, and is generated by the reaction of said aluminum metal member and said chlorine-based gas from the exterior, The manufacture approach of the III-V group nitride film which said ammonia gas is made to react and is characterized by carrying out chloride vapor phase epitaxial growth of the nitride film which contains aluminum at least on said substrate.

[Claim 15] Said substrate is the manufacture approach of the III-V group nitride film according to claim 14 characterized by consisting of single crystal substrates of aluminum 2O<sub>3</sub>, SiC, NdGaO<sub>3</sub>, LiGaO<sub>2</sub>, LiAlO<sub>2</sub>, ZnO and MgO, MgAl 2O<sub>4</sub>, GaAs, InP, or Si.

[Claim 16] Said substrate is the manufacture approach of the III-V group nitride film according to claim 14 characterized by consisting of epitaxial growth substrates which consist of a single crystal base material of aluminum 2O3, SiC, NdGaO3, LiGaO2, LiAlO2, ZnO and MgO, MgAl 2O4, GaAs, InP, or Si, and substrate film which consists of an ingredient which has II wurtzite structure or sphalerite structure by which epitaxial growth was carried out to this front face.

[Claim 17] The manufacture approach of the III-V group nitride film according to claim 14 to 16 that aluminum content in said III-V group nitride film is characterized by being more than 50 atom %.

[Claim 18] Said III-V group nitride film is the manufacture approach of the III-V group nitride film according to claim 17 characterized by being the AlN film.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention -- a substrate top -- a chloride gaseous phase -- epitaxial (Hydride Vapor Phase Epitaxy:HVPE law) -- it is related with the manufacturing installation and the manufacture approach for carrying out epitaxial growth of the III-V group nitride film which contains aluminum at least by law.

[0002]

[Description of the Prior Art] AlXGaYInZN which contains aluminum at least on a predetermined substrate in optoelectronics devices, such as a light emitting diode and a laser diode ( $X+Y+Z=1$ ) Carrying out epitaxial growth of the III-V group nitride film expressed with an empirical formula is proposed. For example, the method of carrying out the epitaxial deposition of the GaN film on it is indicated after application physics, the 68th volume, No. 7 (1999), and pp774, using silicon on sapphire as a substrate.

[0003] Load with a gallium metal within [ which held the silicon on sapphire in which the GaN thin film was formed on the front face, inside ] a reaction, introduce hydrochloric acid gas into a coil, make gallium chloride gas generate, and he makes ammonia gas react to this, and is trying to make a gallium chloride deposit by this approach. Such a process is called usual and the chloride gaseous-phase epitaxial (Hydride Vapor Phase Epitaxy:HVPE) method.

[0004] this HVPE -- law -- the conventional MOVPE (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy) -- there is the description that a membrane formation rate is high compared with law. for example, MOVPE -- although the typical membrane formation rate at the time of carrying out epitaxial growth of the GaN film by law is several micrometers/h -- HVPE -- the typical membrane formation rate in the case of carrying out epitaxial growth of the GaN film by law -- per hour -- several 10- it is hundreds of micrometers. Therefore, the HVPE method can be advantageously used, when forming the big III-V group nitride film of especially thickness.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, it is the GaN film by the HVPE method. What is necessary is to load the section of a reaction with an aluminum metal member, to introduce chlorine-based gas into a coil, to make chlorination aluminum gas generate, to make this aluminum chloride gas react with ammonia gas further, and just to make aluminum nitride deposit on a substrate by the conventional approach of manufacturing, when carrying out epitaxial growth of the AlN film.

[0006] However, it confirmed that it was stabilized and the thing of a good property could not be manufactured even if it forms the AlN film by such approach. As a result of examining various the reason, it turned out that there are the following troubles.

[0007] Although the coil which enforces the HVPE method is formed with the ingredient of a silicon oxide system like a quartz from the point of workability and cost, the ingredient of this silicon oxide system will be easily corroded by the aluminum chloride gas generated at the reaction of an aluminum metal and chlorine-based gas, and a pinhole will be formed in a coil. Consequently, atmospheric air trespassed upon the interior, when incorporated by the AlN film with which the oxygen in atmospheric air was formed, the crystallinity of said AlN film was influenced, and it confirmed that a property good as a substrate for optoelectronics devices was not acquired.

[0008] Furthermore, as mentioned above, when the coil which consists of the ingredient of a silicon oxide system is corroded by AlCl gas and leakage arises in a coil, there is also a problem atmospheric air not only invades within a reaction, but that various gas leaks to the exterior from a coil, and contamination arises.

[0009] As mentioned above, in order that a coil may solve the problem corroded by AlCl gas, forming a coil with the ingredient which is not corroded by AlCl gas, for example, BN and SiNX, is also considered. However, such an ingredient has the problem that a price is also expensive while workability is very bad and is not practical, and the cost of the AlN film will go up, and does not serve as a practical solution.

[0010] the problem mentioned above -- HVPE -- what is restricted when carrying out epitaxial growth of the AlN film by law -- it is not -- HVPE -- law -- AlXGaYInZN ( $X+Y+Z=1$ ) Also when carrying out epitaxial growth of the III-V group nitride film of a presentation, it is the problem produced similarly.

[0011] the effect of the corrosion the purpose of this invention solves the conventional trouble mentioned above, and according to AlCl gas -- removal -- or -- mitigating -- HVPE -- a property tends to offer the good manufacturing installation and the good manufacture approach of the III-V group nitride film which contain aluminum at least by law.

[0012]

[Means for Solving the Problem] That the above-mentioned purpose should be attained, this invention loads the downstream with a substrate while loading with an aluminum metal at least the upstream seen to the flow direction of gas inside a coil. The aluminum chloride gas which introduces chlorine-based gas and ammonia gas into an inside coil with

carrier gas, and is generated by the reaction of said aluminum metal and said chlorine-based gas from the exterior, In the manufacturing installation of the III-V group nitride film to which chloride vapor phase epitaxial growth of the nitride film which ammonia gas is made to react and contains aluminum at least is carried out It is related with the manufacturing installation (the 1st manufacturing installation) of the III-V group nitride film characterized by forming the wall part of said coil which contacts aluminum chloride gas at least by aluminum nitride.

[0013] In addition, the above-mentioned coil in this invention contains not only the coil of sealing which it comes to cover on a predetermined wall surface, or half-sealing itself but members for coils used within a reaction, such as nozzle components and a straightening vane.

[0014] Moreover, this invention is set to the equipment to which chloride vapor phase epitaxial growth of the nitride film which contains aluminum at least on a predetermined substrate is carried out. Inside, said substrate and the inside coil which holds an aluminum metal member at least, A gas supply means to have dual structure with the outside coil surrounding this, to be equipped with the coil device which formed these inside coil and the outside coil with the silicon oxide system ingredient, and to introduce chlorine-based gas, ammonia gas, and carrier gas to said inside coil, It is related with the manufacturing installation (the 2nd manufacturing installation) of the III-V group nitride film characterized by establishing a gas leakage detection means to have the gas concentration sensor which detects leakage of a heating means to heat the interior of said inside coil, and the gas between said inside coil and said outside coil.

[0015] In the 1st manufacturing installation of the above, it faces manufacturing the III-V group nitride film which contains aluminum at least, and said whole coil can be formed by aluminum nitride. Moreover, it can constitute from a body of a coil formed with the silicon oxide system ingredient, and aluminum nitride film by which coating was carried out to the wall. The aluminum nitride film can be coated on it, without corroding the silicon oxide system ingredient which constitutes said body of a coil by forming the aluminum nitride film with Heat CVD in the case of the latter.

[0016] Moreover, in the 1st manufacturing installation of the above, it can face manufacturing the III-V group nitride film which contains aluminum at least, the part in contact with the aluminum chloride of said coil of said coil can be formed by aluminum nitride, and other parts can also be formed with a silicon oxide system ingredient. Since processing can form the part as which the workability of a coil is required by considering as such hybrid construction with an easy silicon oxide system ingredient, the cost of the whole coil can be lowered.

[0017] Furthermore, although differential pressure can be prepared between said inside coils and said outside coils, and said gas concentration sensor can be arranged so that the concentration of the predetermined gas within [ with a lower pressure ] a reaction can be detected, it is suitable to make the pressure of said outside coil lower than the pressure of said inside coil, and to arrange said gas concentration sensor so that the gas concentration of the section of an outside reaction can be detected.

[0018] Moreover, it is suitable to detect at least one concentration of ammonia gas, hydrogen chloride gas, nitrogen gas, rare gas, and oxygen for the gas concentration sensor of said gas leakage detection means. In this case, ammonia gas, hydrogen chloride gas, nitrogen gas, and rare gas are gas used with epitaxial growth, therefore they can be arranged so that said at least one gas which reveals a gas concentration sensor from said inside coil to said an outside reaction within the pipe one may be detected in this case.

[0019] Moreover, since oxygen gas is contained in atmospheric air and it invades into an inside coil from an outside coil, an oxygen gas concentration sensor can be arranged so that the gas concentration within an inside reaction can be detected.

[0020] He does not detect leakage of the gas between an inside coil and an outside coil with a mere gas sensor, but is trying to detect it by the gas concentration sensor in the 2nd manufacturing installation of the above. Since it is convenient even if the reason has leakage of the gas of a certain extent rather than deteriorates to extent which deposits on a substrate and the property of the III-V group nitride film cannot permit immediately even if leakage of gas arises among these coils, it is because it is important to detect extent of gas leakage.

[0021] Therefore, what is necessary is to judge that leakage of the gas of extent which cannot be permitted occurred and just to exchange for a new thing the inside coil corroded by AlCl gas in that case, when the gas concentration currently detected exceeds the threshold decided beforehand.

[0022] according to the 1st manufacturing installation of the above, and the 2nd manufacturing installation -- HVPE -- since epitaxial growth of the III-V group nitride film can be carried out with a high growth rate on a substrate by law and the effect of the corrosion by AlCl gas can be removed or mitigated in this case, the property of said III-V group nitride film which carried out epitaxial growth can be improved.

[0023] Furthermore, this invention is a thing about the manufacture approach which used the 2nd manufacturing installation of the above. The interior of said inside coil in the coil device of the dual structure which can detect leakage of the gas between an inside coil and an outside coil, The downstream is loaded with a substrate while loading with an aluminum metal member at least the upstream seen to the flow direction of gas. The aluminum chloride gas which introduces chlorine-based gas and ammonia gas into said inside coil with carrier gas, and is generated by the reaction of said aluminum metal member and said chlorine-based gas from the exterior, Said ammonia gas is made to react and it is characterized by carrying out chloride vapor phase epitaxial growth of the nitride film which contains aluminum at least on said substrate.

[0024] Moreover, as for said substrate into which the III-V group nitride film is grown up, it is desirable to constitute from a single crystal substrate of aluminum  $2O_3$ , SiC, NdGaO<sub>3</sub>, LiGaO<sub>2</sub>, LiAlO<sub>2</sub>, ZnO and MgO, MgAl  $2O_4$ , GaAs, InP, or Si. Moreover, it can also constitute from an epitaxial growth substrate which prepared the substrate film which consists of ingredients, such as the ingredient of wurtzite structure or sphalerite structure, for example, an III-V group nitride, and ZnO, on this front face, using the single crystal mentioned above as a base material.

[0025] MOVPE which mentioned said substrate film above -- it is producible with law. Moreover, an ELO technique can

also be used when using the MOVPE method. Furthermore, said substrate film is also producible as multilayers structure of not only a monolayer but a different presentation.

[0026] aluminum which contains aluminum more than 50 atom % according to the manufacturing installation and the manufacture approach of this invention which were mentioned above -- the rich film and the condition of having removed or mitigated the effect of the corrosion according the AlN film (aluminum:100 atom %) to AlCl gas further -- setting -- HVPE -- epitaxial growth can be carried out by law and it can form.

[0027]

[Embodiment of the Invention] Drawing 1 is the diagram showing the configuration of the 1st example in the 1st manufacturing installation of this invention. In this example, the whole coil 11 is formed by the aluminum nitride which is not corroded by aluminum chloride gas. In addition, a coil 11 exaggerates thickness and is indicated. In this case, aluminum nitride is a thing which uses aluminum and N as a principal component and which is included in aluminum nitride, hexagonal or also when it means the crystal of cubic system and other elements are contained about 10% as an impurity or an additive.

[0028] Moreover, the case where the AlGaIn film is formed is assumed in this example.

[0029] Inside a coil 11, the susceptor 13 which holds silicon on sapphire 12 horizontally, the boat 15 holding the aluminum metal member 14, and the boat 17 holding the gallium metal member 16 are arranged. In this example, although silicon on sapphire 12 is held downward [ horizontal ], it may be held to horizontal facing up.

[0030] Furthermore, in this example, epitaxial growth of the AlGaIn film is carried out on the epitaxial growth substrate 12 which comes to form the GaN substrate film beforehand on a sapphire base material. Therefore, what is necessary is for the boat 17 which holds the gallium metal member 16 in forming the AlN film to be unnecessary, and just to form the 3rd boat holding an indium metal member, in forming the AlGaIn film further although the boat 15 holding the aluminum metal member 14 and the boat 17 holding the gallium metal member 16 have been arranged inside a coil 11.

[0031] in addition, said GaN substrate film -- MOVPE -- it can form using law. moreover, said GaN substrate film -- MOVPE -- it faces forming using law and the technique of ELO can also be used. this buffer layer top after specifically forming a low-temperature buffer layer on said sapphire base material -- stripe-like SiO<sub>2</sub> mask -- forming -- this mask -- minding -- MOVPE -- ELO growth can be performed by law.

[0032] Moreover, although the boat 15 holding an aluminum metal member and the boat 17 holding a gallium metal member have been arranged to the same temperature zone in drawing 1 , it is also possible to prepare a separate temperature zone and to arrange to each.

[0033] The 2nd introductory tubing 19 for introducing the 1st introductory tubing 18 for introducing into a coil 11 the aluminum metal member 14 currently held by the boat 15 and the H<sub>2</sub>+HCl gas to which it is made to react, the gallium metal member 16 currently held by the boat 17, and the H<sub>2</sub>+HCl gas to which it is made to react is formed. The H<sub>2</sub> above-mentioned gas is carrier gas, HCl gas and the aluminum metal member 14 react, AlCl gas is generated, HCl and the gallium metal member 16 react, and GaCl gas is generated.

[0034] The 3rd introductory tubing 20 for introducing NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> gas further is opened for free passage by the coil 11, the AlCl gas and GaCl gas which were mentioned above, and ammonia gas react to it, AlN and GaN are generated, the epitaxial deposition of these is carried out on the front face of silicon on sapphire 12, and the AlGaIn film is formed.

[0035] These introductory tubing 18-20 is connected with each source of gas established in the gas transfer unit 21. In this example, the c-axis carries out orientation of the AlGaIn film deposited on the front face of silicon on sapphire 12 at right angles to a substrate side by using the silicon on sapphire of the A side or C side. Such film is advantageously applicable as optoelectronics devices, such as a light emitting diode and a laser diode. in addition, the the best [ by choosing the crystal face and a crystal ingredient suitably ] for a device application about the crystal orientation of the film which should be formed -- thing selection can be made.

[0036] Moreover, the exhaust air system 22 is opened for free passage by the coil 11. Furthermore, on the periphery of a coil 11, it sees in the flow direction of gas, the 1st heating apparatus 23 is formed in the upstream, and the 2nd heating apparatus 24 is formed in the downstream. These 1st and 2nd heating apparatus 23 and 24 are constituted so that it can drive independently, respectively, and they are constituted so that the temperature of the upstream field 25 and the temperature of the downstream field 26 can be controlled independently by this.

[0037] In this example, the upstream field 25 is heated to 900-degreeC, and the downstream field 26 is heated to 1000-degreeC. The temperature of the upstream field 25 can also be controlled still more finely here. That is, the 1st and 2nd boats 15 and 17 can be estranged and arranged to the flow direction of gas, and it can also constitute so that each can be heated to different temperature.

[0038] In this example, since the coil 11 whole is formed by the aluminum nitride which is not corroded depending on the aluminum chloride gas generated by the reaction of the aluminum metal member 14 and hydrogen chloride gas as mentioned above, a pinhole is not formed in a coil 11 by aluminum chloride gas. Therefore, since oxygen does not invade in a coil 11 from the exterior, the AlGaIn film which was excellent in the property can be formed on a substrate 12.

[0039] Drawing 2 is the diagram showing the configuration of the 2nd example in the 1st manufacturing installation of this invention. In this example, it is shown using the sign used for the same part as a precedent in drawing 1 as it is, and the detailed explanation is omitted. Although the whole coil 11 was formed in the precedent by the aluminum nitride which is not corroded by aluminum chloride gas, aluminum nitride film 11b which is not corroded by the wall of body of coil 11a which consists of the quartz which is an oxidation silicon system ingredient by aluminum chloride gas is coated with this example.

[0040] Since body 11a of a coil 11 is made of the quartz, its workability is very high, and it can be easily processed into a desired configuration. moreover, aluminum nitride film 11b with which the wall of body 11a of such a coil 11 was

coated -- MOVPE -- it can form by law. Moreover, in this example, thickness of body of coil 11a is set to about 5mm, and thickness of aluminum nitride film 11b is set to about 20 micrometers.

[0041] Drawing 3 is the diagram showing the configuration of the 3rd example in the 1st manufacturing installation of this invention. In this example, it is shown using the sign used for the same part as the example shown in drawing 1 in drawing 1 as it is, and the detailed explanation is omitted. At this example, the part with a possibility that it may be corroded by aluminum chloride gas forms a coil 11 by aluminum nitride, and the part without the fear forms it with a quartz by the oxidation silicon system ingredient and this example.

[0042] It sees to the flow direction of gas. Namely, an entrance side The amount of [ with a possibility that it may form by part for the 1st reaction tube part 11-1 which consists of a quartz, aluminum chloride gas may be generated, and it may be corroded by it / middle / 2nd / 11-2 ] reaction tube part It forms by the aluminum nitride which is not corroded by aluminum chloride gas. Further an outlet side Since there is no possibility that it may be corroded by aluminum chloride gas since aluminum chloride gas is almost consumed by the reaction with ammonia gas, it forms by part for the 3rd reaction tube part 11-3 which consists of a quartz.

[0043] Thus, since the parts 11-1 of an entrance side with troublesome processing and an outlet side and 11-3 were formed with the quartz that workability is very good and cost by considering as the hybrid construction which combined the 1st and 3rd parts 11-1 which consist a coil of a quartz and 11-3, and the 2nd part 11-2 which consists of aluminum nitride, the price of the whole coil can be reduced. [ tend ]

[0044] And since the 2nd part 11-2 put to aluminum chloride gas was formed by the aluminum nitride which is not corroded by aluminum chloride gas, a possibility that a pinhole may be formed in a coil can reduce it, therefore it can grow up the III-V group nitride film with a good property. Since the life of a coil can furthermore be lengthened, a manufacturing cost can be reduced.

[0045] Drawing 4 is the diagram showing the configuration of an example in the 2nd manufacturing installation of this invention. In the manufacturing installation shown in drawing 4, the coil device of the dual structure which surrounded the inside coil 31 with the outside coil 32 is used. These inside coil 31 and the outside coil 32 are formed with the quartz which is the ingredient of a silicon oxide system. Moreover, the case where the AlGaIn film is produced is assumed in this example.

[0046] Inside the inside coil 31, the susceptor 34 which holds silicon on sapphire 33 horizontally, the boat 36 holding the aluminum metal member 35, and the boat 38 holding the gallium metal member 37 are arranged. In this example, although silicon on sapphire 33 is held downward [ horizontal ], it may be held to horizontal facing up.

[0047] Furthermore, in this example, since epitaxial growth of the AlGaIn film is carried out on silicon on sapphire 33, inside the inside coil 31, the boat 36 holding the aluminum metal member 35 and the boat 38 holding the gallium metal member 37 have been arranged, but when forming the AlN film, the boat 38 holding the gallium metal member 37 is unnecessary. What is necessary is just to form the 3rd boat holding an indium metal member, in forming the AlGaIn film furthermore.

[0048] The 2nd introductory tubing 20 for introducing the 1st introductory tubing 39 for introducing into the inside coil 31 the aluminum metal member 35 held by the boat 36 and the H<sub>2</sub>+HCl gas to which it is made to react, the germanium metal member 37 held by the boat 38, and the H<sub>2</sub>+HCl gas to which it is made to react is formed. The H<sub>2</sub> above-mentioned gas is carrier gas, HCl gas and the aluminum metal member 35 react, AlCl gas is generated, HCl and the germanium metal member 37 react, and GaCl gas is generated.

[0049] The 3rd introductory tubing 41 for introducing NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> gas further is opened for free passage by the inside coil 31, the AlCl gas and GaCl gas which were mentioned above, and ammonia gas react to it, AlN and GaN are generated, the epitaxial deposition of these is carried out on the front face of silicon on sapphire 33, and the AlGaIn film is formed. On the other hand, N<sub>2</sub> gas is introduced into the introductory tubing 42 opened for free passage by the outside coil 32. These introductory tubing 39-42 is connected with each source of gas established in the gas transfer unit 43.

[0050] In this example, the c-axis carries out orientation of the AlGaIn film deposited on the front face of silicon on sapphire 33 at right angles to a substrate side by using the silicon on sapphire of the Ath page and C side. Such film is advantageously applicable as optoelectronics devices, such as a light emitting diode and a laser diode. About the crystal orientation of the film which should be formed, the optimal thing for a device application can be chosen by choosing the crystal face and a crystal ingredient suitably.

[0051] Moreover, the 1st exhaust air system 44 is opened for free passage by the inside coil 31, and the 2nd exhaust air system 45 is opened for free passage by the outside coil 32. Furthermore, on the periphery of the outside coil 32, it sees in the flow direction of gas, the 1st heating apparatus 46 is formed in the upstream, and the 2nd heating apparatus 47 is formed in the downstream. These 1st and 2nd heating apparatus 46 and 47 are constituted so that it can drive independently, respectively, and they are constituted so that the temperature of the upstream field 48 and the temperature of the downstream field 49 can be controlled independently.

[0052] In this example, the upstream field 48 is heated at 900 degrees C, and the downstream field 49 is heated at 1000 degrees C. The temperature of the upstream field 48 can also be controlled still more finely here. That is, the 1st and 2nd boats 36 and 38 can be estranged and arranged to the flow direction of gas, and it can also constitute so that each can be heated to different temperature.

[0053] Moreover, in the manufacturing installation shown in drawing 4, in order to detect extent of leakage of the gas between the inside coils 31 and the outside coils 32 which were mentioned above, the gas concentration sensor 50 which detects the concentration of the HCl gas in the outside coil 32 is formed.

[0054] Since this HCl gas exists only in the inside coil 31 when the inside coil 31 is normal, this HCl gas is not detected by the gas concentration sensor 50. However, if the inside coil 31 which consists of a quartz is corroded by AlCl gas and a pinhole is formed, it will reveal from the inside coil 31 to the outside coil 32, therefore HCl gas will be detected by the



gas concentration sensor 50.

[0055] In the manufacture approach of this invention using the manufacturing installation and this which show drawing 4, when HCl gas is detected by the gas concentration sensor 50 in this way, it does not judge that the abnormality situation occurred immediately, but it is judged that it began when the concentration of this HCl gas exceeded the concentration decided beforehand, and the abnormality situation occurred.

[0056] In order to perform such decision, the output signal of the gas concentration sensor 50 is supplied to a digital disposal circuit 51, when decision which mentioned above here is performed and the detected gas concentration exceeds a predetermined threshold, it judges that the abnormality situation occurred, and an alarm 52 is driven. When a user checks what this alarm 52 drove, new future processes are not performed but exchange the inside coil 31 for a new thing.

[0057] This invention is not limited only to the example mentioned above, and many modification and deformation are possible for it. for example,  $\text{AlXGaYInZN}$  which contains aluminum at least although the example mentioned above explained the case where the  $\text{AlGaIn}$  film was formed ( $X+Y+Z=1$ ,  $X>0$ ) HVPE of the III-V group nitride film of arbitration shown with a presentation -- it can use to the epitaxial growth using law. And more than 50 atom %, aluminum can be especially used preferably, when carrying out epitaxial growth of the  $\text{AlN}$  film further.

[0058] Moreover, the substrate to be used is not limited to sapphire (aluminum  $2\text{O}_3$ ), and can consist of single crystal substrates of  $\text{SiC}$ ,  $\text{NdGaO}_3$ ,  $\text{LiGaO}_2$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{InP}$ , or  $\text{Si}$ . Moreover, it can also constitute from an epitaxial growth substrate which prepared the substrate film which consists of ingredients, such as the ingredient of wurtzite structure or sphalerite structure, for example, an III-V group nitride, and  $\text{ZnO}$ , on this front face, using the single crystal mentioned above as a base material.

[0059] Furthermore, in the manufacturing installation shown in drawing 4, although hydrogen chloride gas shall be detected for a gas concentration sensor, it can also consider as ammonia gas, nitrogen gas, and the gas concentration sensor that detects rare gas. Moreover, when atmospheric air is revealed from an outside coil to an inside coil, the gas concentration sensor which detects the oxygen gas contained in atmospheric air can be arranged so that the gas concentration within an inside reaction can be detected. In this case, internal pressure of an outside coil can be made lower than atmospheric pressure, and internal pressure of an inside coil can be made still lower than it.

[0060]

[Effect of the Invention] the effect of the corrosion [ according to / as explained above / this invention ] by  $\text{AlCl}$  gas -- removal -- or -- mitigating -- HVPE -- a property can offer the good manufacturing installation and the good manufacture approach of the III-V group nitride film which contain aluminum at least by law.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the diagram showing the configuration of the 1st example in the 1st manufacturing installation of this invention.

[Drawing 2] It is the diagram showing the configuration of the 2nd example in the 1st manufacturing installation of this invention.

[Drawing 3] It is the diagram showing the configuration of the 1st example in the 1st manufacturing installation of this invention.

[Drawing 4] It is the diagram showing the configuration of an example in the 2nd manufacturing installation of this invention.

[Description of Notations]

11 Coil, 11a Body of Coil, 11B Alumimium Nitride Film, 11-1 to 11-3 12 The 1st - the 3rd part, 33 13 A substrate, 34 Susceptor, 14 35 16 An aluminum metal member, 37 Gallium metal member, 15, 17, 36, 38 A boat, 18-20, 39-42 Introductory tubing, 21 43 A gas transfer unit, 22, 44, 45 Exhaust air system 23, 24, 46, 47 Heating apparatus, 25 48 26 An upstream field, 49 A downstream field, 31 An inside coil, 32 An outside coil, 50 A gas concentration sensor, 52 A digital disposal circuit, 53 Alarm

---

[Translation done.]

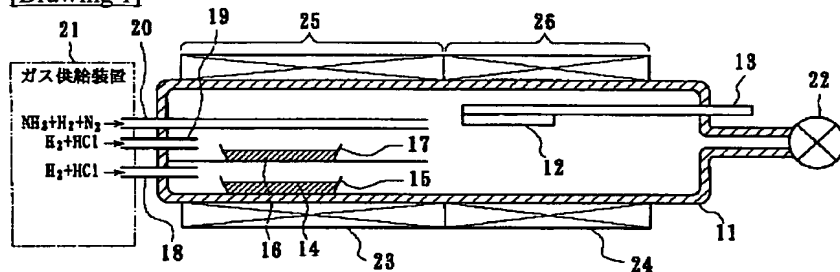
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

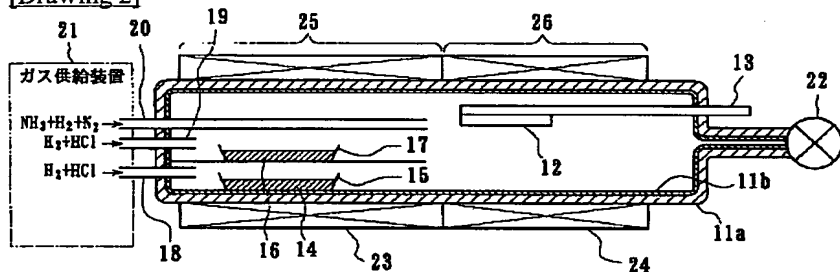
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

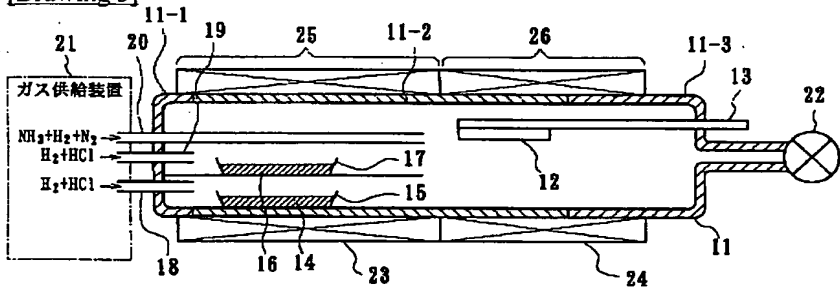
[Drawing 1]



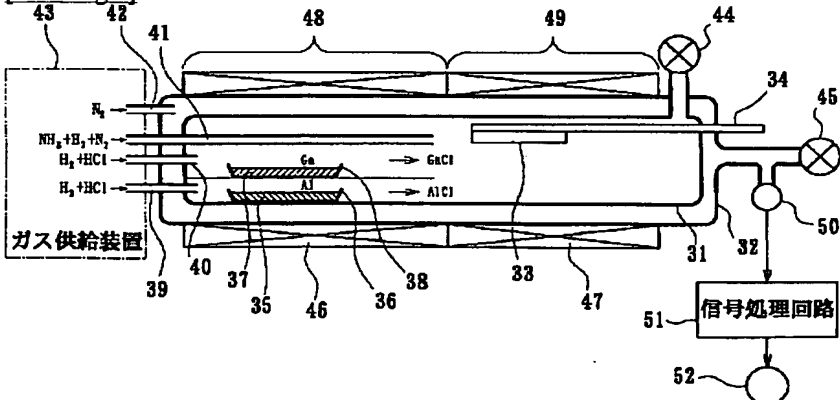
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-173393  
(P2002-173393A)

(43) 公開日 平成14年6月21日 (2002.6.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース (参考)
C 3 0 B 25/08		C 3 0 B 25/08	4 G 0 7 7
25/16		25/16	5 F 0 4 5
29/38		29/38	D
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-207785 (P2001-207785)

(22) 出願日 平成13年7月9日 (2001.7.9)

(31) 優先権主張番号 特願2000-264934 (P2000-264934)

(32) 優先日 平成12年9月1日 (2000.9.1)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-293596 (P2000-293596)

(32) 優先日 平成12年9月27日 (2000.9.27)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 柴田 智彦

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 浅井 圭一郎

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 100072051

弁理士 杉村 興作 (外1名)

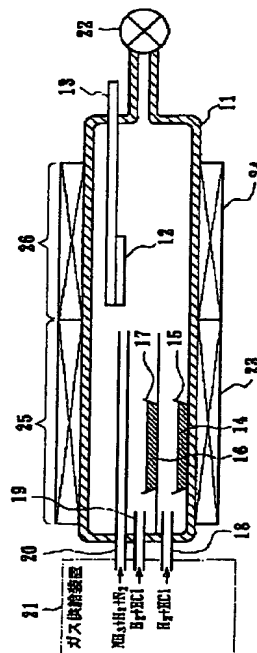
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 III-V族窒化物膜の製造装置及び製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 AlCl<sub>3</sub>ガスによる腐食の影響を除去または軽減して、塩化物気相エビタキシャル法 (HVPE法) によって特性が良好な、少なくともAlを含むIII-V族窒化物膜の製造装置及び製造方法を提供する。

【解決手段】 反応管11の内部に基板12と少なくともアルミニウム金属部材14を保持するポート15、ガリウム金属部材16を保持するポート17とを配置する。導入管18~20を経て塩化水素ガス及びアンモニアガスをキャリアガスと一緒に導入し、加熱装置23、24によって加熱しながら基板12の表面に、少なくともAlを含むIII-V族窒化物膜をHVPE法によりエビタキシャル成長させる。反応管11全体は、アルミニウム金属部材と塩化水素ガスとの反応で生成される塩化アルミニウムガスによって腐食されない窒化アルミニウムで形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】反応管の内部の、ガスの流れ方向に見た上流側に少なくともアルミニウム金属を装填すると共に下流側に基板を装填し、外部より塩素系ガスおよびアンモニアガスをキャリアガスと共に内側反応管に導入し、前記アルミニウム金属及び前記塩素系ガスの反応により生成される塩化アルミニウムガスと、アンモニアガスとを反応させて少なくともA1を含む窒化物膜を塩化物気相エビタキシャル成長させるIII-V族窒化物膜の製造装置において、前記反応管の、少なくとも塩化アルミニウムガスと接触する内壁部分を、窒化アルミニウムで形成したことを特徴とするIII-V族窒化物膜の製造装置。

【請求項2】前記反応管の全体を窒化アルミニウムで形成したことを特徴とする、請求項1に記載のIII-V族窒化物膜の製造装置。

【請求項3】前記反応管を、酸化ケイ素系材料で形成した反応管本体と、その内壁にコーティングされた窒化アルミニウム膜とから構成したことを特徴とする、請求項1に記載のIII-V族窒化物膜の製造装置。

【請求項4】前記反応管の前記窒化アルミニウム膜は、熱CVDで形成したことを特徴とする、請求項3に記載のIII-V族窒化物膜の製造装置。

【請求項5】前記反応管の前記塩化アルミニウムガスと接触する部分を窒化アルミニウムで形成し、その他の部分を酸化ケイ素系材料で形成したことを特徴とする、請求項1に記載のIII-V族窒化物膜の製造装置。

【請求項6】前記III-V族窒化物膜におけるA1含有量が、50原子%以上であることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載のIII-V族窒化物膜の製造装置。

【請求項7】前記III-V族窒化物膜はAlN膜であることを特徴とする、請求項6に記載のIII-V族窒化物膜の製造装置。

【請求項8】所定の基板上において、少なくともA1を含む窒化物膜を塩化物気相エビタキシャル成長させる装置において、内部に前記基板及び少なくともアルミニウム金属部材を保持する内側反応管と、これを囲む外側反応管との二重構造を有し、これら内側反応管及び外側反応管を酸化ケイ素系材料で形成した反応管機構を具え、前記内側反応管へ塩素系ガス、アンモニアガス及びキャリアガスを導入するガス供給手段と、前記内側反応管の内部を加熱する加熱手段と、前記内側反応管及び前記外側反応管間のガスの漏洩を検知するガス濃度センサを有するガス漏洩検知手段とを設けたことを特徴とする、III-V族窒化物膜の製造装置。

【請求項9】前記内側反応管と前記外側反応管との間に圧力差を設け、前記ガス濃度センサを圧力の低い方の反応管内のガス濃度を検知するように配置したことを特徴とする、請求項8に記載のIII-V族窒化物膜の製造装置。

【請求項10】前記外側反応管の圧力を前記内側反応管の圧力よりも低くし、前記ガス濃度センサを外側反応管内部のガス濃度を検知するように配置したことを特徴とする、請求項9に記載のIII-V族窒化物膜の製造装置。

【請求項11】前記ガス漏洩検知手段のガス濃度センサは、アンモニアガス、塩化水素ガス、窒素ガス及びヒガスの少なくとも一つの濃度を検知することを特徴とする、請求項8～10のいずれかに記載のIII-V族窒化物膜の製造装置。

【請求項12】前記III-V族窒化物膜におけるA1含有量が、50原子%以上であることを特徴とする、請求項8～11のいずれかに記載のIII-V族窒化物膜の製造装置。

【請求項13】前記III-V族窒化物膜はAlN膜であることを特徴とする、請求項12に記載のIII-V族窒化物膜の製造装置。

【請求項14】内側反応管と外側反応管との間のガスの漏洩を検知できる二重構造の反応管機構における前記内側反応管の内部の、ガスの流れ方向に見た上流側に少なくともアルミニウム金属部材を装填すると共に下流側に基板を装填し、外部より塩素系ガス及びアンモニアガスをキャリアガスと共に前記内側反応管に導入し、前記アルミニウム金属部材と前記塩素系ガスとの反応により生成される塩化アルミニウムガスと、前記アンモニアガスとを反応させて、前記基板上に少なくともA1を含む窒化物膜を塩化物気相エビタキシャル成長させることを特徴とする、III-V族窒化物膜の製造方法。

【請求項15】前記基板は、 $Al_2O_3$ 、SiC、NdGaO<sub>3</sub>、LiGaO<sub>2</sub>、LiAlO<sub>2</sub>、ZnO、MgO、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、GaAs、InP又はSiの単結晶基板から構成されることを特徴とする、請求項14に記載のIII-V族窒化物膜の製造方法。

【請求項16】前記基板は、 $Al_2O_3$ 、SiC、NdGaO<sub>3</sub>、LiGaO<sub>2</sub>、LiAlO<sub>2</sub>、ZnO、MgO、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、GaAs、InP又はSiの単結晶基材と、この表面にエビタキシャル成長されたIIウルツ鉱構造又は閃亜鉛鉱構造を有する材料からなる下地膜とからなるエビタキシャル成長基板から構成されることを特徴とする、請求項14に記載のIII-V族窒化物膜の製造方法。

【請求項17】前記III-V族窒化物膜におけるA1含有量が、50原子%以上であることを特徴とする、請求項14～16のいずれかに記載のIII-V族窒化物膜の製造方法。

【請求項18】前記III-V族窒化物膜は、AlN膜であることを特徴とする、請求項17に記載のIII-V族窒化物膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、基板の上に、塩化物気相エビタキシャル(Hydride Vapor Phase Epitaxy:HVPE法)法によって、少なくともAlを含むIII-V族窒化物膜をエビタキシャル成長させるための製造装置及び製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】発光ダイオード、レーザダイオードなどのオプトエレクトロニクスデバイスにおいては、所定の基板上に少なくともAlを含む $Al_xGa_yIn_zN$  ( $x+y+z=1$ )なる組成式で表されるIII-V族窒化物膜をエビタキシャル成長させることが提案されている。例えば、基板としてサファイア基板を用い、その上にGa<sub>2</sub>N膜をエビタキシャル堆積させる方法が、応用物理、第68巻、第7号(1999)、pp774以降に記載されている。

【0003】この方法では、表面にGa<sub>2</sub>N薄膜を形成したサファイア基板を内部に保持した反応管内にガリウム金属を装填し、反応管に塩酸ガスを導入して塩化ガリウムガスを生成させ、これにアンモニアガスを反応させて塩化ガリウムを堆積させるようにしている。このようなプロセスは、通常、塩化物気相エビタキシャル(Hydride Vapor Phase Epitaxy:HVPE)法と呼ばれている。

【0004】このHVPE法は、従来のMOVPE(Metalorganic Vapor Phase Epitaxy)法に比べて成膜速度が高いという特徴がある。例えば、MOVPE法によってGa<sub>2</sub>N膜をエビタキシャル成長させる際の典型的な成膜速度は毎時数 $\mu m$ であるが、HVPE法でGa<sub>2</sub>N膜をエビタキシャル成長させる場合の典型的な成膜速度は毎時数十〜数百 $\mu m$ である。したがって、HVPE法は、特に膜厚の大きなIII-V族窒化物膜を形成する場合に有利に利用できるものである。

【0005】

【発明が解決すべき課題】上述したようにHVPE法によってGa<sub>2</sub>N膜を製造する従来の方法で、Al<sub>2</sub>N膜をエビタキシャル成長させる場合には、反応管内部にアルミニウム金属部材を装填し、塩素系ガスを反応管に導入して塩化アルミガスを生成させ、さらにこの塩化アルミニウムガスをアンモニアガスと反応させて窒化アルミニウムを基板上に堆積させればよい。

【0006】しかしながら、このような方法でAl<sub>2</sub>N膜を成膜しても良好な特性のものを安定して製造することができないことを確かめた。その理由を種々検討した結果、以下のような問題点があることが分かった。

【0007】HVPE法を実施する反応管は、加工性及びコストの点から石英のような酸化ケイ素系の材料で形成されているが、この酸化ケイ素系の材料は、アルミニウム金属と塩素系ガスとの反応で生成される塩化アルミニウムガスによって容易に腐食され、反応管にピンホールが形成されてしまう。この結果、内部に大気が入り、大気中の酸素が成膜されたAl<sub>2</sub>N膜に取り込まれる

ことによって前記Al<sub>2</sub>N膜の結晶性が影響を受け、オプトエレクトロニクスデバイス用の基板として良好な特性が得られないことを確かめた。

【0008】さらに、上述したように酸化ケイ素系の材料より成る反応管がAlCl<sub>3</sub>ガスによって腐食されて反応管に漏洩が生じると、大気が入り管内に侵入するだけではなく、反応管から外部へ種々のガスがリークして汚染が生じるという問題もある。

【0009】上述したように反応管がAlCl<sub>3</sub>ガスによって腐食される問題を解決するために、反応管をAlCl<sub>3</sub>ガスによって腐食されない材料、例えばBNやSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>で形成することも考えられる。しかしながら、このような材料は加工性が非常に悪く、実際的でないと共に価格も高価であり、Al<sub>2</sub>N膜のコストが上昇してしまうという問題があり、実際的な解決策とはならない。

【0010】上述した問題は、HVPE法によってAl<sub>2</sub>N膜をエビタキシャル成長させる場合に限られるものではなく、HVPE法によって $Al_xGa_yIn_zN$  ( $x+y+z=1$ )なる組成のIII-V族窒化物膜をエビタキシャル成長させる場合にも同様に生じる問題である。

【0011】本発明の目的は、上述した従来の問題点を解決し、AlCl<sub>3</sub>ガスによる腐食の影響を除去または軽減して、HVPE法によって特性が良好な、少なくともAlを含むIII-V族窒化物膜の製造装置及び製造方法を提供しようとするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成すべく、本発明は、反応管の内部の、ガスの流れ方向に見た上流側に少なくともアルミニウム金属を装填すると共に下流側に基板を装填し、外部より塩素系ガスおよびアンモニアガスをキャリアガスと共に内側反応管に導入し、前記アルミニウム金属及び前記塩素系ガスの反応により生成される塩化アルミニウムガスと、アンモニアガスとを反応させて少なくともAlを含む窒化物膜を塩化物気相エビタキシャル成長させるIII-V族窒化物膜の製造装置において、前記反応管の、少なくとも塩化アルミニウムガスと接触する内壁部分を、窒化アルミニウムで形成したことを特徴とするIII-V族窒化物膜の製造装置(第1の製造装置)に関する。

【0013】なお、本発明における上記反応管とは、所定の壁面で覆われてなる密閉あるいは半密閉の反応管自体のみならず、反応管内で使用するノズル部品、整流板などの反応管用部材も含むものである。

【0014】また、本発明は、所定の基板上において、少なくともAlを含む窒化物膜を塩化物気相エビタキシャル成長させる装置において、内部に前記基板及び少なくともアルミニウム金属部材を保持する内側反応管と、これを囲む外側反応管との二重構造を有し、これら内側反応管及び外側反応管を酸化ケイ素系材料で形成した反

応管機構を具え、前記内側反応管へ塩素系ガス、アンモニアガス及びキャリアガスを導入するガス供給手段と、前記内側反応管の内部を加熱する加熱手段と、前記内側反応管及び前記外側反応管間のガスの漏洩を検知するガス濃度センサを有するガス漏洩検知手段とを設けたことを特徴とする、III-V族窒化物膜の製造装置（第2の製造装置）に関する。

【0015】上記第1の製造装置において、少なくともA1を含むIII-V族窒化物膜を製造するに際しては、前記反応管全体を窒化アルミニウムで形成することができる。また、酸化ケイ素系材料で形成した反応管本体と、その内壁にコーティングされた窒化アルミニウム膜とから構成することができる。後者の場合には、窒化アルミニウム膜を、熱CVDで形成することにより、前記反応管本体を構成する酸化ケイ素系材料を腐食することなく、その上に窒化アルミニウム膜をコーティングすることができる。

【0016】また、上記第1の製造装置において、少なくともA1を含むIII-V族窒化物膜を製造するに際しては、前記反応管の前記反応管の塩化アルミニウムと接触する部分を窒化アルミニウムで形成し、その他の部分を酸化ケイ素系材料で形成することもできる。このようなハイブリッド構造とすることにより、反応管の、加工性が要求される部分を加工が容易な酸化ケイ素系材料で形成することができるので、反応管全体のコストを下げることができる。

【0017】さらに、前記内側反応管と前記外側反応管との間に圧力差を設け、前記ガス濃度センサを圧力の低い方の反応管内の所定のガスの濃度を検知できるように配置することができるが、前記外側反応管の圧力を前記内側反応管の圧力よりも低くし、前記ガス濃度センサを外側反応管内部のガス濃度を検知できるように配置するのが好適である。

【0018】また、前記ガス漏洩検知手段のガス濃度センサを、アンモニアガス、塩化水素ガス、窒素ガス、希ガス及び酸素の少なくとも一つの濃度を検知するものとするのが好適である。この場合、アンモニアガス、塩化水素ガス、窒素ガスおよび希ガスは、エビタキシャル成長で使用されるガスであり、したがってこの場合にはガス濃度センサを、前記内側反応管から前記外側反応管内へ漏洩する前記少なくとも一つのガスを検知するように配置することができる。

【0019】また、酸素ガスは大気中に含まれるものであり、外側反応管から内側反応管へ侵入するものであるから、酸素ガス濃度センサは内側反応管内のガス濃度を検知できるように配置することができる。

【0020】上記第2の製造装置においては、内側反応管と外側反応管との間のガスの漏洩を、単なるガスセンサで検知するのではなく、ガス濃度センサで検知するようにしている。その理由は、これらの反応管の間でガス

の漏洩が生じて、基板上に堆積されIII-V族窒化物膜の特性が直ちに許容できない程度まで劣化するのではなく、或る程度のガスの漏洩があっても支障がないので、ガス漏洩の程度を検知するのが重要であるためである。

【0021】したがって、検知しているガス濃度が予め決められた閾値を超えたときに、許容し得ない程度のガスの漏洩が発生したと判断し、その場合にはA1C1ガスによって腐食された内側反応管を新たなものと交換すれば良い。

【0022】上記第1の製造装置及び第2の製造装置によれば、HVPE法によってIII-V族窒化物膜を基板上に高い成長速度でエビタキシャル成長させることができ、この際A1C1ガスによる腐食の影響を除去又は軽減することができるので、エビタキシャル成長させた前記III-V族窒化物膜の特性を向上することができる。

【0023】さらに、本発明は、上記第2の製造装置を用いた製造方法に関するものであり、内側反応管と外側反応管との間のガスの漏洩を検知できる二重構造の反応管機構における前記内側反応管の内部の、ガスの流れ方向に見た上流側に少なくともアルミニウム金属部材を装填すると共に下流側に基板を装填し、外部より塩素系ガス及びアンモニアガスをキャリアガスと共に前記内側反応管に導入し、前記アルミニウム金属部材と前記塩素系ガスとの反応により生成される塩化アルミニウムガスと、前記アンモニアガスとを反応させて、前記基板上に少なくともA1を含む窒化物膜を塩化物気相エビタキシャル成長させることを特徴とする。

【0024】また、III-V族窒化物膜を成長させる前記基板は、 $Al_2O_3$ 、 $SiC$ 、 $NdGaO_3$ 、 $LiGaO_2$ 、 $LiAlO_2$ 、 $ZnO$ 、 $MgO$ 、 $MgAl_2O_4$ 、 $GaAs$ 、 $InP$ 又は $Si$ の単結晶基板から構成することが好ましい。また、前述した単結晶を基材として用い、この表面上に、ウルツ鉱構造又は閃亜鉛鉱構造の材料、例えばIII-V族窒化物又は $ZnO$ などの材料からなる下地膜を設けた、エビタキシャル成長基板から構成することもできる。

【0025】前記下地膜は、上述したMOVPE法によって作製することができる。また、MOVPE法を用いる場合において、ELO技術を利用することもできる。さらに、前記下地膜は単層のみではなく、異なる組成の多層膜構造として作製することもできる。

【0026】上述した本発明の製造装置及び製造方法によれば、A1を50原子%以上含むA1リッチの膜、さらにはA1N膜（A1:100原子%）をA1C1ガスによる腐食の影響を除去又は軽減した状態において、HVPE法によりエビタキシャル成長させて形成することができる。

【0027】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の第1の製造装置



における第1の実施例の構成を示す線図である。本例においては、反応管11の全体を、塩化アルミニウムガスによって腐食されない窒化アルミニウムで形成したものである。なお、反応管11は、肉厚を誇張して記載してある。この場合、窒化アルミニウムはAl及びNを主成分とする六方晶あるいは立方晶系の結晶を意味し、不純物あるいは添加物として他の元素が10%程度含まれる場合も窒化アルミニウムに含むものである。

【0028】また、本例においては、AlGaInN膜を形成する場合を想定している。

【0029】反応管11の内部には、サファイア基板12を水平に保持するサセプタ13と、アルミニウム金属部材14を保持するポート15と、ガリウム金属部材16を保持するポート17とを配置する。本例では、サファイア基板12は水平方向下向きに保持されているが、水平方向上向きに保持しても良い。

【0030】さらに、本例では、AlGaInN膜を、サファイア基材上にGaInN下地膜を予め形成してなるエピタキシャル成長基板12上にエピタキシャル成長させるものである。したがって、反応管11の内部には、アルミニウム金属部材14を保持するポート15と、ガリウム金属部材16を保持するポート17とを配置したが、AlN膜を成膜する場合には、ガリウム金属部材16を保持するポート17は不要であり、さらにAlGaInN膜を成膜する場合には、インジウム金属部材を保持する第3のポートを設ければ良い。

【0031】なお、前記GaInN下地膜は、MOVPE法を用いて形成することができる。また、前記GaInN下地膜をMOVPE法を用いて形成するに際し、ELOの技術を用いることもできる。具体的には、前記サファイア基材上に、低温バッファ層を形成した後、このバッファ層上にストライプ状のSiO<sub>2</sub>マスクを形成し、このマスクを介してMOVPE法によりELO成長を行なうことができる。

【0032】また、図1では、アルミニウム金属部材を保持するポート15とガリウム金属部材を保持するポート17とを同一の温度帯に配置したが、別々の温度帯を設け、それぞれに配置することも可能である。

【0033】反応管11には、ポート15によって保持されているアルミニウム金属部材14と反応させるH<sub>2</sub>+HClガスを導入するための第1の導入管18と、ポート17によって保持されているガリウム金属部材16と反応させるH<sub>2</sub>+HClガスを導入するための第2の導入管19とを設ける。上記H<sub>2</sub>ガスはキャリアガスであり、HClガスとアルミニウム金属部材14とが反応してAlCl<sub>3</sub>ガスが生成され、HClとガリウム金属部材16とが反応してGaCl<sub>3</sub>ガスが生成される。

【0034】反応管11にはさらにNH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>ガスを導入するための第3の導入管20が連通され、上述したAlCl<sub>3</sub>ガス及びGaCl<sub>3</sub>ガスとアンモニアガス

とが反応してAlN及びGaInNが生成され、これらがサファイア基板12の表面にエピタキシャル堆積されて、AlGaInN膜が形成される。

【0035】これらの導入管18~20は、ガス供給装置21に設けられたそれぞれのガス源に連結されている。本例においては、サファイア基板12の表面に堆積されるAlGaInN膜は、A面又はC面のサファイア基板を用いることにより、そのc軸が基板面に垂直に配向する。このような膜は、発光ダイオード、レーザダイオードなどのオプトエレクトロニクスデバイスとして有利に適用できるものである。なお、形成すべき膜の結晶配向については、結晶面・結晶材料を適宜に選択することにより、デバイス用途に最適なものの選択することができる。

【0036】また、反応管11には排気系22が連通されている。さらに、反応管11の外周には、ガスの流れ方向に見て上流側に第1の加熱装置23を設け、下流側に第2の加熱装置24を設ける。これら第1及び第2の加熱装置23及び24は、それぞれ独立に駆動できるように構成されており、これによって上流側領域25の温度と、下流側領域26の温度を独立して制御できるように構成する。

【0037】本例では、上流側領域25を900°Cに加熱し、下流側領域26を1000°Cに加熱する。ここで上流側領域25の温度をさらに細かく制御することもできる。すなわち、第1及び第2のポート15及び17をガスの流れ方向に離間して配置し、それぞれを異なる温度に加熱できるように構成することもできる。

【0038】本例においては、上述したように反応管11全体を、アルミニウム金属部材14と塩化水素ガスとの反応によって生成される塩化アルミニウムガスによって腐食されない窒化アルミニウムで形成してあるので、塩化アルミニウムガスによって反応管11にピンホールが形成されることがない。したがって外部から反応管11内に酸素が侵入することがないので、特性の優れたAlGaInN膜を基板12上に成膜することができる。

【0039】図2は、本発明の第1の製造装置における第2の実施例の構成を示す線図である。本例において、前例と同じ部分には図1において使用した符号をそのまま使用して示し、その詳細な説明は省略する。前例では、反応管11の全体を、塩化アルミニウムガスによって腐食されない窒化アルミニウムで形成したが、本例では酸化珪素系材料である石英より成る反応管本体11aの内壁に塩化アルミニウムガスによって腐食されない窒化アルミニウム膜11bをコーティングしたものである。

【0040】反応管11の本体11aは、石英でできているので加工性が非常に高いものであり、所望の形状に容易に加工することができる。また、このような反応管11の本体11aの内壁にコーティングした窒化アルミ

ニウム膜11bは、MOVPE法で形成することができる。また、本例では、反応管本体11aの肉厚を、ほぼ5mmとし、窒化アルミニウム膜11bの膜厚をほぼ20 $\mu$ mとする。

【0041】図3は、本発明の第1の製造装置における第3の実施例の構成を示す線図である。本例において、図1に示した例と同じ部分には図1において使用した符号をそのまま使用して示し、その詳細な説明は省略する。本例では、反応管11を、塩化アルミニウムガスによって腐食される恐れのある部分は窒化アルミニウムで形成し、その恐れがない部分は酸化珪素系材料、本例では石英で形成したものである。

【0042】すなわち、ガスの流れ方向に見て、入口側は、石英より成る第1の反応管部分11-1で形成し、塩化アルミニウムガスが発生され、それによって腐食される恐れのある中間の第2の反応管部分11-2は、塩化アルミニウムガスによって腐食されない窒化アルミニウムで形成し、さらに出口側は、塩化アルミニウムガスはアンモニアガスとの反応によって殆ど消費されているので、塩化アルミニウムガスによって腐食される恐れがないので、石英より成る第3の反応管部分11-3で形成している。

【0043】このように、反応管を石英より成る第1及び第3の部分11-1及び11-3と、窒化アルミニウムより成る第2の部分11-2とを結合したハイブリッド構造とすることによって、加工が面倒な入口側および出口側の部分11-1及び11-3を、加工性が非常に良く、コストの易い石英で形成したので、反応管全体の価格を低減することができる。

【0044】しかも、塩化アルミニウムガスに曝される第2の部分11-2は、塩化アルミニウムガスによって腐食されない窒化アルミニウムで形成したので、反応管にピンホールが形成される恐れが低減し、したがって特性の良好なIII-V族窒化物膜を成長させることができる。さらに反応管の寿命を長くすることができるので、製造コストを低減することができる。

【0045】図4は、本発明の第2の製造装置における一例の構成を示す線図である。図4に示す製造装置においては、内側反応管31を外側反応管32で囲んだ二重構造の反応管機構を用いる。これら内側反応管31及び外側反応管32は、酸化ケイ素系の材料である石英で形成してある。また、本例では、AlGaN膜を作製する場合を想定している。

【0046】内側反応管31の内部には、サファイア基板33を水平に保持するサセプタ34と、アルミニウム金属部材35を保持するポート36と、ガリウム金属部材37を保持するポート38とを配置する。本例では、サファイア基板33は水平方向下向きに保持されているが、水平方向上向きに保持しても良い。

【0047】さらに、本例では、AlGaN膜をサファ

イア基板33の上にエピタキシャル成長させるものであるから、内側反応管31の内部には、アルミニウム金属部材35を保持するポート36と、ガリウム金属部材37を保持するポート38とを配置したが、AlN膜を成膜する場合には、ガリウム金属部材37を保持するポート38は不要である。さらにAlGaInN膜を成膜する場合には、インジウム金属部材を保持する第3のポートを設ければ良い。

【0048】内側反応管31には、ポート36によって保持したアルミニウム金属部材35と反応させるH<sub>2</sub> + HClガスを導入するための第1の導入管39と、ポート38によって保持したゲルマニウム金属部材37と反応させるH<sub>2</sub> + HClガスを導入するための第2の導入管20とを設ける。上記H<sub>2</sub>ガスはキャリアガスであり、HClガスとアルミニウム金属部材35とが反応してAlClガスが生成され、HClとゲルマニウム金属部材37とが反応してGaClガスが生成される。

【0049】内側反応管31にはさらにNH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>ガスを導入するための第3の導入管41が連通され、上述したAlClガス及びGaClガスとアンモニアガスとが反応してAlN及びGaNが生成され、これらがサファイア基板33の表面にエピタキシャル堆積されて、AlGaN膜が形成される。一方、外側反応管32に連通された導入管42には、N<sub>2</sub>ガスが導入される。これらの導入管39～42は、ガス供給装置43に設けられたそれぞれのガス源に連結されている。

【0050】本例では、サファイア基板33の表面に堆積されるAlGaN膜は、A面及びC面のサファイア基板を用いることにより、そのc軸が基板面に垂直に配向する。このような膜は、発光ダイオード、レーザダイオードなどのオプトエレクトロニクスデバイスとして有利に適用できるものである。形成すべき膜の結晶配向については、結晶面・結晶材料を適宜に選択することにより、デバイス用途に最適なものを選択することができる。

【0051】また、内側反応管31には第1の排気系44が連通され、外側反応管32には第2の排気系45が連通されている。さらに、外側反応管32の外周には、ガスの流れ方向に見て上流側に第1の加熱装置46を設け、下流側に第2の加熱装置47を設ける。これら第1及び第2の加熱装置46及び47は、それぞれ独立に駆動できるように構成されており、上流側領域48の温度と、下流側領域49の温度を独立して制御できるように構成する。

【0052】本例では、上流側領域48を900℃に加熱し、下流側領域49を1000℃に加熱する。ここで上流側領域48の温度をさらに細かく制御することもできる。すなわち、第1及び第2のポート36及び38をガスの流れ方向に離間して配置し、それぞれを異なる温度に加熱できるように構成することもできる。

【0053】また、図4に示す製造装置においては、上述した内側反応管31と外側反応管32との間のガスの漏洩の程度を検出するために、外側反応管32内のHC1ガスの濃度を検知するガス濃度センサ50を設ける。

【0054】内側反応管31が正常の場合には、このHC1ガスは内側反応管31内だけに存在しているので、ガス濃度センサ50ではこのHC1ガスは検知されない。しかし、石英より成る内側反応管31がAlClガスによって腐食されてピンホールが形成されると、HC1ガスは内側反応管31から外側反応管32へ漏洩し、したがってガス濃度センサ50で検出される。

【0055】図4に示す製造装置及びこれを用いた本発明の製造方法においては、このようにガス濃度センサ50によってHC1ガスが検知されたときに直ちに異常事態が発生したとは判断せず、このHC1ガスの濃度が予め決めた濃度を超えるときに始めて異常事態が発生したと判断する。

【0056】このような判断を行なうために、ガス濃度センサ50の出力信号を信号処理回路51へ供給し、ここで上述した判断を行ない、検知されたガス濃度が所定の閾値を超えたときに異常事態が発生したと判断し、警報装置52を駆動する。使用者はこの警報装置52が駆動されたことを確認したときは、以後の新たなプロセスは行わず、内側反応管31を新たなものと交換をする。

【0057】本発明は上述した実施例にのみ限定されるものではなく、幾多の変更や変形が可能である。例えば、上述した実施例では、AlGaIn膜を成膜する場合について説明したが、少なくともAlを含む、 $Al_xGa_yIn_zN$  ( $x+y+z=1$ ,  $x>0$ )なる組成で示される任意のIII-V族窒化物膜のHVPE法を用いたエビタキシャル成長に対して用いることができる。そして、特に、Alを50原子%以上、さらにはAlN膜をエビタキシャル成長させる場合において好ましく用いることができる。

【0058】また使用する基板は、サファイア( $Al_2O_3$ )に限定されるものではなく、SiC、NdGaO<sub>3</sub>、LiGaO<sub>2</sub>、LiAlO<sub>2</sub>、ZnO、MgO、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、GaAs、InP又はSiの単結晶基板から構成することができる。また、前述した単結晶を基材として用い、この表面上に、ウルツ鉱構造又は閃亜鉛

鉱構造の材料、例えばIII-V族窒化物又はZnOなどの材料からなる下地膜を設けた、エビタキシャル成長基板から構成することもできる。

【0059】さらに、図4に示す製造装置においては、ガス濃度センサを塩化水素ガスを検知するものとしたが、アンモニアガス、窒素ガス、希ガスを検知するガス濃度センサとすることもできる。また、外側反応管から内側反応管へ大気が漏洩する場合には、大気中に含まれる酸素ガスを検知するガス濃度センサを内側反応管内のガス濃度を検知できるように配置することができる。この場合には、外側反応管の内圧を大気圧よりも低くし、内側反応管の内圧をさらにそれよりも低くすることができる。

【0060】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、AlClガスによる腐食の影響を除去又は軽減して、HVPE法によって特性が良好な、少なくともAlを含むIII-V族窒化物膜の製造装置及び製造方法を提供することができる。

20 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の製造装置における第1の実施例の構成を示す線図である。

【図2】本発明の第1の製造装置における第2の実施例の構成を示す線図である。

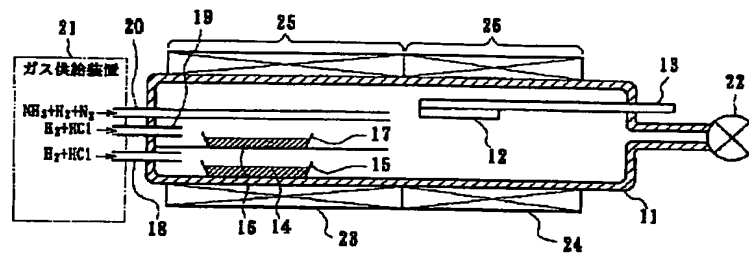
【図3】本発明の第1の製造装置における第1の実施例の構成を示す線図である。

【図4】本発明の第2の製造装置における一例の構成を示す線図である。

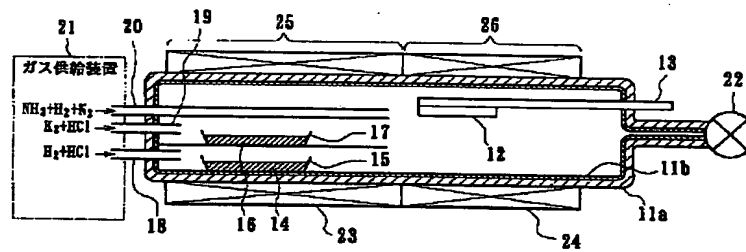
【符号の説明】

30 11 反応管、11a 反応管本体、11b 窒化アルミニウム膜、11-1~11-3 第1~第3の部分、12、33 基板、13、34 サセプタ、14、35 アルミニウム金属部材、16、37 ガリウム金属部材、15、17、36、38 ポート、18~20、39~42 導入管、21、43 ガス供給装置、22、44、45 排気系 23、24、46、47 加熱装置、25、48 上流側領域、26、49 下流側領域、31 内側反応管、32 外側反応管、50 ガス濃度センサ、52 信号処理回路、53 警報装置

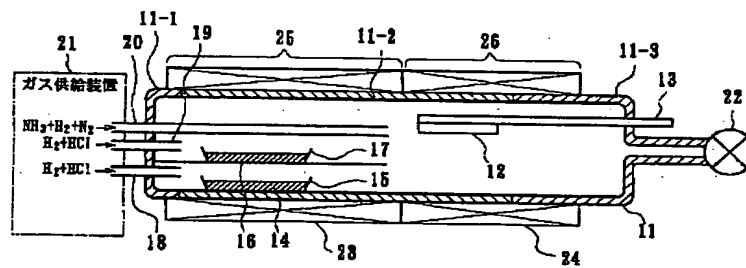
【図1】



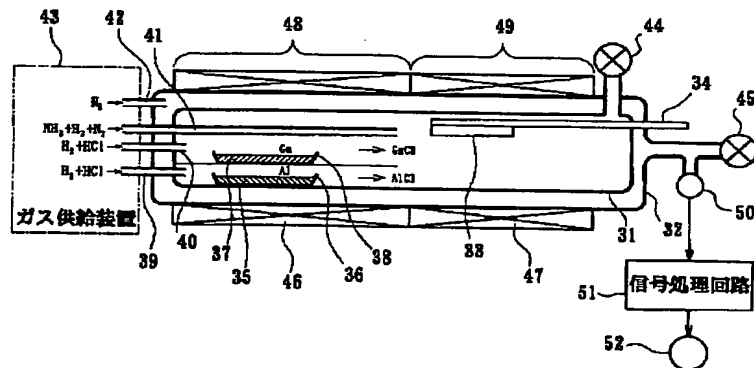
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 田中 光浩  
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日  
本碍子株式会社内

F ターム(参考) 4G077 AA03 BE13 DB02 DB05 ED04  
ED06 EG25 EH10 TD01 TD03  
TD05 TJ18  
5F045 AA04 AB09 AB14 AB17 AB18  
AC12 AC13 AF02 AF03 AF04  
AF06 AF09 AF20 BB12 CA10  
CA12 DQ06 DQ08 EC02 EC05  
GB07